

AN 1989:458951 CAPLUS  
 DN 111:58951  
 ED Entered STN: 20 Aug 1989  
 TI Radiation-curable coloring compositions  
 IN Kawamura, Fumio; Azuma, Takao  
 PA Tomoegawa Paper Co., Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C08F002-50  
 ICS C08F002-44; C08G059-68; C08K005-00; C09D005-00  
 ICA C09K003-00  
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)  
 Section cross-reference(s): 38, 42

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 01016802.	A2	19890120	JP 1987-172981	19870713
	JP 08002922	B4	19960117		
PRAI	JP 1987-172981		19870713		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 01016802	ICM	C08F002-50
	ICS	C08F002-44; C08G059-68; C08K005-00; C09D005-00
	ICA	C09K003-00
	IPCI	C08F0002-50 [ICM,4]; C08F0002-44 [ICS,4]; C08G0059-68 [ICS,4]; C08K0005-00 [ICS,4]; C09D0005-00 [ICS,4]; C09K0003-00 [ICA,4]

OS MARPAT 111:58951

AB The title compns. comprise (A) cationic polymerizable organic compds., (B) activating agents capable of producing active species to harden A by radiation, and (C) electron-donating organic chromophores which develop the desired color when they interact with B. Stirring 3,4-epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexanecarboxylate 80, butanediol diglycidyl ether 20,  $\gamma$ -butyrolactone 20, (MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SPF6 4.0, and 3-(N-tetrahydrofurfuryl-N-ethyl)amino-6-methyl-7-anilino fluorene 4.0 parts, spreading a layer (15  $\mu$ m) of this material on an Al plate, and hardening with a 1.5-kw UV lamp at 6000 J/m<sup>2</sup> resulted in a tack-free coating with a bright black color.

ST radiation curable coloring compn; electron donating chromophore coloring compn; epoxy resin fluorene deriv compn; cationic polymn crosslinking coloring compn

IT Coloring materials

(electron-donating, coloring compns. containing, radiation-curable)

IT Onium compounds

Sulfonium compounds

RL: USES (Uses)

(photoinitiators, for crosslinking and polymerization of coloring compns. containing monomers)

IT Coating materials

(polyester-epoxy resins, colored, sulfonium compound crosslinked)

IT Crosslinking catalysts

Polymerization catalysts

(cationic, sulfonium compds., for coloring compns. containing monomers and organic chromophores)

IT Inks

(lithog., for ester-epoxy resins, crosslinked by sulfonium compds.)

IT 121927-40-0 121927-41-1 121927-42-2 121927-43-3 121940-57-6

121956-44-3

RL: USES (Uses)

(coloring compns., manufacture of radiation-curable)

IT 1249-97-4 50292-95-0, 3,3-Bis(2-methyl-1-octyl-3-indolyl)phthalide

Ink

SP-1

67707-04-4 93207-03-5 110978-51-3, Rhodamine B lactam 121901-96-0  
121901-97-1 121901-98-2 121901-99-3 121902-00-9 121924-12-7

RL: USES (Uses)

(organic chromophores, coloring compns. containing, radiation-curable)

IT 58109-40-3 69842-77-9 69846-31-7 70098-99-6 71449-78-0

74227-35-3 75482-18-7 82617-09-2 104434-07-3 121901-94-8

121901-95-9 121918-47-6

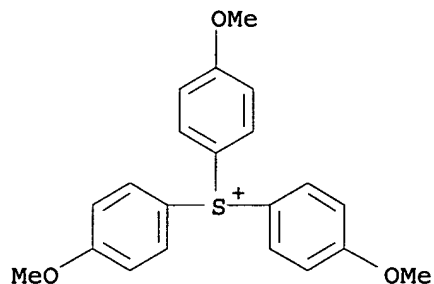
RL: USES (Uses)

(photoinitiators, for coloring compns. containing monomers and organic chromophores)

RN 121901-94-8 REGISTRY  
 ED Entered STN: 28 Jul 1989  
 CN Sulfonium, tris(4-methoxyphenyl)-, hexafluorophosphate(1-) (9CI)  
 (CA INDEX NAME)  
 MF C21 H21 O3 S . F6 P  
 SR CA  
 LC STN Files: CA, CAPLUS, USPATFULL

CM 1

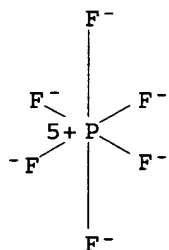
CRN 59004-75-0  
 CMF C21 H21 O3 S



spec. p. 71, SP-1  
 elected species

CM 2

CRN 16919-18-9  
 CMF F6 P  
 CCI CCS



13 REFERENCES IN FILE CA (1907 TO DATE)  
 13 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1907 TO DATE)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-016802

(43)Date of publication of application : 20.01.1989

(51)Int.Cl.

C08F 2/50  
 C08F 2/44  
 C08G 59/68  
 C08G 59/68  
 C08G 59/68  
 C08G 59/68  
 C08K 5/00  
 C08K 5/00  
 C09D 5/00  
 C09D 5/00  
 // C09K 3/00

(21)Application number : 62-172981

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 13.07.1987

(72)Inventor : KAWAMURA FUMIO  
 AZUMA TAKAO

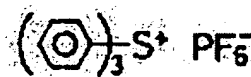
(54) COLORING AND CURING COMPOSITION BY ENERGY RAY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled composition, containing a cationic polymerizable organic compound, activator and electron donative coloring organic compound, having excellent curability and coloring properties, rich in coloring species and useful in a wide field of printing inks, adhesives, etc.



CONSTITUTION: A composition containing (A) a cationic polymerizable organic compound (e.g. 3,4-epoxycyclohexyl-3',4'-epoxycyclohexanecarboxylate or 2- vinylpyridine), (B) an activator capable of curing the cationic polymerizable organic compound by irradiation with energy rays (e.g. aromatic halonium salt expressed by formula I or aromatic onium salt of a group VIa element expressed by formula II) and (C) an electron



donative coloring organic compound by action of the activator (B) (e.g. crystal violet lactone) capable of coloring by action of the activator (B). The amounts of the components based on

100pts. wt. component (A) are normally 0.5W10pts.wt. component (B) and 0.5W30pts.wt. component (C).

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

DERWENT-ACC-NO: 1989-065000

DERWENT-WEEK: 199607

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Energy ray colouring and curable compsns. - comprises cationic polymerisable organic cpds., activators and electron-donating colouring organic cpds.

PATENT-ASSIGNEE: TOMOEGAWA PAPER MFG CO LTD[TOMO]

PRIORITY-DATA: 1987JP-0172981 (July 13, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 01016802 A</u>	January 20, 1989	N/A	010	N/A
JP 96002922 B2	January 17, 1996	N/A	014	C08F 002/50

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 01016802A	N/A	1987JP0172981	July 13, 1987
JP 96002922B2	N/A	1987JP0172981	July 13, 1987
JP 96002922B2	Based on	JP 1016802	N/A

INT-CL (IPC): C08F002/44, C08F002/50, C08G059/68, C08K005/00, C09D005/00, C09K003/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 01016802A

BASIC-ABSTRACT:

Compsns. contain (1) cationic polymerisable organic cpds., (2) activators forming the active seed curing (1) under irradiation with energy rays and (3) electron-donating colouring organic cpds. which colour under the action of (2).

(1) includes e.g. epoxy cpds., vinyl ethers, styrenes, etc. (2) includes e.g. aromatic halonium salts, aromatic onium salts of elements defined by Group VIa. etc. The compsns. are obtd. by mixing 100 pts. wt. of (1), 0.15 pts. wt. (0.5-10 pts. wt.) of (2) and 0.1-50 pts. wt. (0.5-30 pts. wt.) of (3) opt. in organic solvents e.g. benzene, ethyl acetate, etc. The compsns. have a viscosity of below 100,000 cp. at 25 deg. C. The compsns. cure under irradiation with electromagnetic wave energy, electron beam, X rays, etc. having a wavelength of 200-700 nm in 0.5 sec. to 10 secs..

USE/ADVANTAGE - The compsns. are used for the prepn. of coating compsns. for protection, decoration and insulation, printing ink, adhesives, sealants, etc. The compsns. have good curability and colouring property etc.

TITLE-TERMS: ENERGY RAY COLOUR CURE COMPOSITION COMPRISE CATION ~~POLYMERISE~~ ORGANIC COMPOUND ACTIVATE ELECTRON DONATING COLOUR ORGANIC COMPOUND

DERWENT-CLASS: A81 A82 G02 G03

CPI-CODES: A11-C02B; A12-A05; A12-B01; A12-R08; A12-W07D; G02-A02; G02-A04A; G03-B02; G04-B02;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1135U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0034 3003 0204 0206 0211 0212 0218 0165 0166 0168 0169 0226 0297 0864 1282 1323 1601 1615 2009 2016 2020 2066 2068 2069 2078 2079 2092 2093 2194 2198 2208 2300 2301 2318 2321 2378 2427 2439 2493 2507 2551 2556 2559 2654 2682

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-16802

⑤ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和64年(1989)1月20日
C 08 F 2/50	MDN	2102-4J	
2/44	MCR	2102-4J	
C 08 G 59/68	NKE	D-6681-4J	
	NKL	A-6681-4J	
	NKY	B-6681-4J	
	NLE	C-6681-4J	
C 08 K 5/00	CAC		
	KAJ	A-6845-4J	
C 09 D 5/00	PNV	B-7224-4J	
// C 09 K 3/00	I O 2	Y-7537-4H	審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 エネルギー線による発色および硬化性組成物

⑯ 特 願 昭62-172981

⑰ 出 願 昭62(1987)7月13日

⑱ 発 明 者 河 村 史 生 東京都中央区京橋1丁目5番15号 株式会社巴川製紙所内  
 ⑲ 発 明 者 東 孝 雄 東京都中央区京橋1丁目5番15号 株式会社巴川製紙所内  
 ⑳ 出 願 人 株式会社 巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

エネルギー線による発色および硬化性組成物

## 2. 特許請求の範囲

カチオン重合性有機化合物、エネルギー線照射によりカチオン重合性有機化合物を硬化せしめる活性種を生ずる活性剤および該活性剤の作用により発色する電子供与性呈色性有機化合物を含有することを特徴とするエネルギー線による発色および硬化性組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は紫外線等のエネルギー線によって重合および/または架橋を行うと同時に発色するエネルギー線により発色性及び硬化性を示す新規な組成物に関するものである。

## &lt;従来の技術&gt;

紫外線等のエネルギー線を用いる樹脂硬化技術は、(1)硬化速度が極めて速く消費エネルギーが少

ない、(2)装置の占有面積が小さく、また(3)起動停止が容易である、(4)溶剤を使わなくても使用できるので溶剤揮散による生体および環境汚染が少ない等の理由により省エネルギー、省資源および環境保全のような社会的要請を背景に様々な分野への用途開発が進められており、例えば塗料、印刷インキ、印刷版材、プリント基板用のエッチングレジスト、ソルダーレジスト、マーキングインキ、接着剤、防蝕補修用テープ、微生物の固定化技術等の分野で実用化が進んでいる。

これらの用途の大部分は不飽和ポリエステル、またはアクリル樹脂をベースとした炭素-炭素結合のラジカル重合に基づくものである。ラジカル重合は空気中の酸素の存在で反応が阻害されるといふ欠点があり、この問題点のないカチオン重合に基づく樹脂硬化技術が近年活発に研究されており、実用化されているものもある。

しかしながら、従来のエネルギー線硬化性樹脂は硬化反応にともなう色調の変化や有彩色への発色がないので、

1) 硬化の度を視覚判定することができず、指触、粉末の付着、鉛筆の硬度、溶剤摩擦によるこすれ落ち回数等間接的に評価することによって、

2) 用途的に制限があり、装飾用やファッション性を求められる分野には適用しにくい、等の問題点を有するものであった。

<発明が解決しようとする問題点>

本発明は前記した従来のエネルギー線硬化性樹脂の欠点を改良するものであり、硬化性の度を容易に判定することができるようにエネルギー線によって発色する機能を付与した、新規なエネルギー線による発色および硬化性組成物を提供するものである。

<問題点を解決するための手段>

本発明者はカチオン重合性有機化合物とエネルギー線照射によりカチオン重合性有機化合物を硬化せしめる活性種を生ずる活性剤とを構成成分とするエネルギー線重合性樹脂組成物の検討を進めた結果、活性剤として芳香族ハロニウム塩、第VI

a族元素の芳香族オニウム塩等を用い、更に電子供与性呈色性有機化合物を新たな構成成分として加える三成分を含む組成物によって本発明が達成されることを見出した。

即ち、本発明はカチオン重合性有機化合物、エネルギー線照射によりカチオン重合性有機化合物を硬化せしめる活性種を生ずる活性剤および該活性剤の作用により発色する電子供与性呈色性有機化合物を含有することの特徴とするエネルギー線による発色および硬化性組成物である。

まず、本発明のエネルギー線による発色および硬化性組成物を構成する材料について説明する。

本発明で使用するカチオン重合性有機化合物としては、エポキシ化合物、ビニルエーテル類、複素環ビニル化合物、スチレン類、環状エーテル類、ラクトン類、ビニルアレン類、脂環式ビニル化合物、ジエン類等の有機化合物が挙げられる。これらの化合物は、活性種により重合または架橋等の反応を生ずる反応性基を持っていれば、オリゴマーやポリマーとなったものでも使用できる。

エポキシ化合物としては従来公知の芳香族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂のようなエポキシポリマーおよびエポキシプレポリマー、3,4-エポキシシクロヘキシル-3',4'-エポキシシクロヘキサカルボキシレート、7-オキサビシクロ[4.1.0]-3-ヘプチル-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタンカルボキシレートのようなエポキシ化環状アルコールとエポキシ化シクロアルカンカルボン酸のエステル、ビス[(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル)メチル-7-オキサビシクロ[4.1.0]-3-ヘプチル)メチル]アジベートのような置換エポキシシクロアルキルメタノールと二塩基酸のエステル、1,4-ビス-(2,3-エポキシプロポキシ)ブタンのようなグリコール類のビス(エポキシアルキル)エーテル、グリシジルオキチルエーテル、グリシジルドデシルエーテルのようなグリシジルアルキルエーテル等がある。

ビニルエーテル類としてはメチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、2-エチルヘ

キシルビニルエーテル、ビニル-2-メトキシエチルエーテル、のようなモノビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、プロパンジオールジビニルエーテル、1-メチルプロパンジオールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル、1,2,3-プロパントリビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルのような多官能性ビニルエーテル等がある。

複素環ビニル化合物としては2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニル-2-ピリリドン、N-ビニルカルバゾール、N-ビニル-3,6-ジブロムカルバゾール等がある。

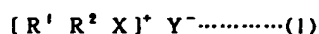
スチレン類としてはスチレン、4-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンがある。環状エーテルとしてはオキセタン、3,3-ビス(クロロメチル)オキセタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等がある。



ラクトン類としてはβ-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン等がある。ビニルアレン類としては4-ビニルビフェニル等がある。脂環式ビニル化合物としてはビニルシクロヘキセン等がある。ジエン類としてはイソプチレン、プタジエン、イソプレン等がある。

本発明で使用する活性剤としては芳香族ハロニウム塩、第Ⅵa族元素の芳香族オニウム塩等が挙げられ、これらの化合物の同種または異種のを2つ以上組み合わせて使用できる。

芳香族ハロニウム塩は下記一般式(1)で表わされる。

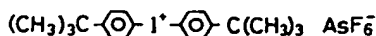
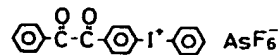
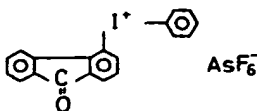
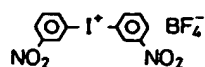
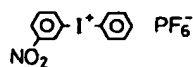
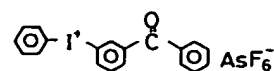
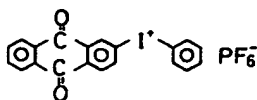
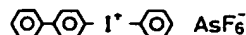
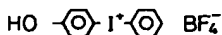
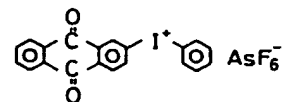
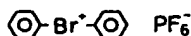
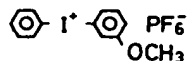
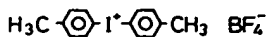
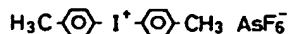
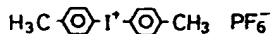
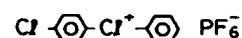
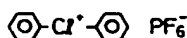
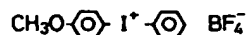
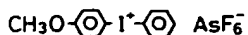
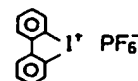
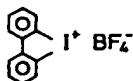
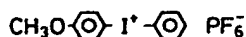
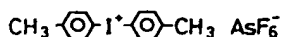
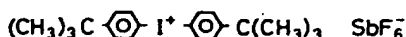
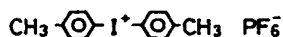
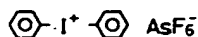
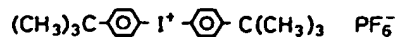
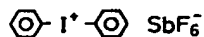
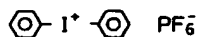


式中 $R^1$ ,  $R^2$ は未置換あるいは置換の1価アリール基を表わし、 $R^1$ と $R^2$ は同一でもよい。また、 $R^1$ と $R^2$ は結合してXと共に環を形成していてもよい。Xはハロゲン原子たとえば、I, Br, Cl等を表わす。また $Y^-$ は $ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $SnCl_6^-$ ,  $SbCl_6^-$ 等の

陰イオンを表わす。

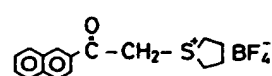
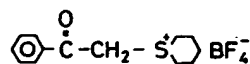
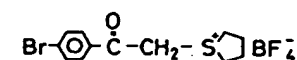
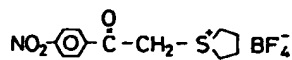
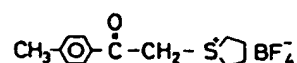
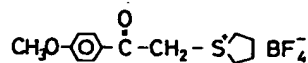
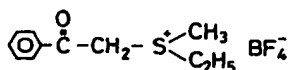
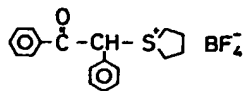
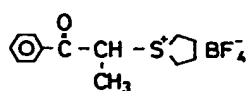
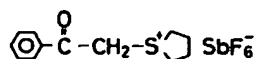
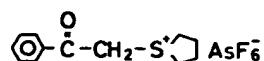
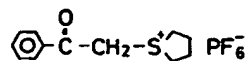
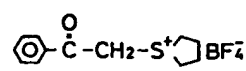
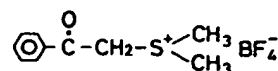
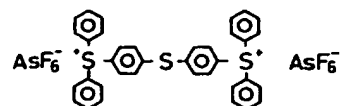
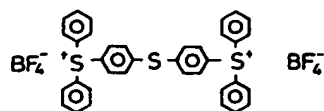
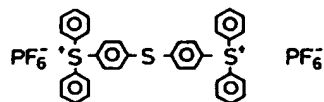
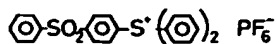
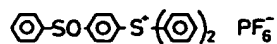
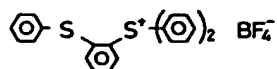
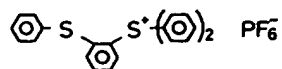
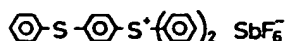
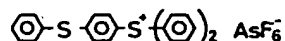
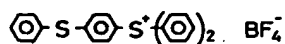
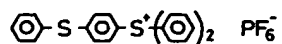
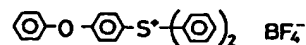
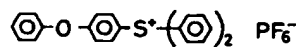
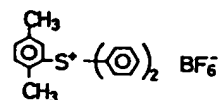
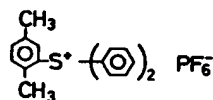
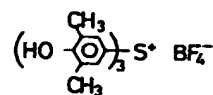
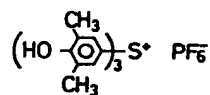
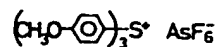
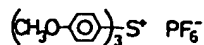
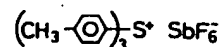
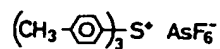
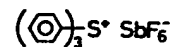
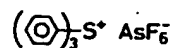
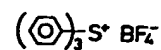
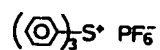
式(1)で表わされる芳香族ハロニウム塩の具体例を次に示す。

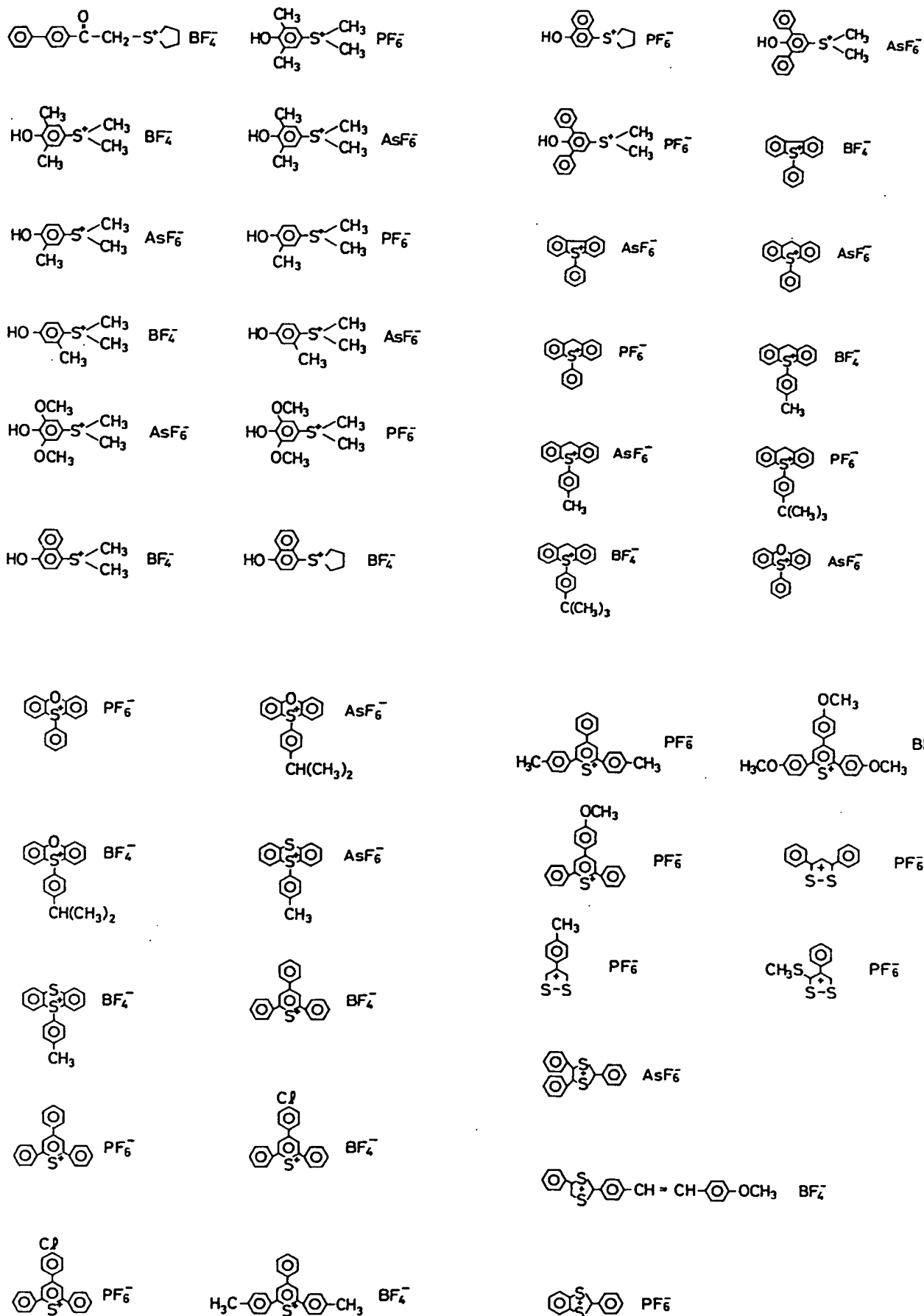
(以下余白)

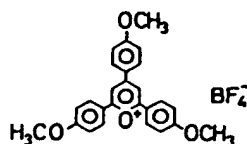
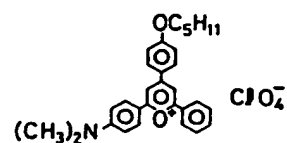
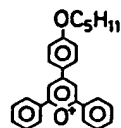
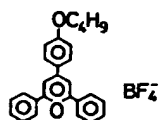
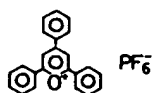
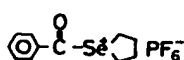
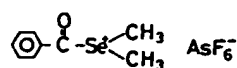
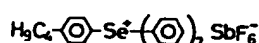
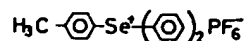
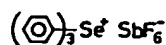
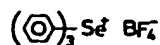
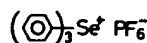
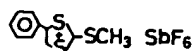
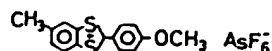


第VI aの族元素の芳香族オニウム塩の具体例を次に示す。

(以下余白)







(以下余白)

本発明で使用する電子供与性呈色性有機化合物としてはアリールアミン類、複素環式アミン類、N-ビニル化合物、トリフェニルメタンフタリド類、フルオラン類、フェノチアジン類、インドリルフタリド類、ロイコオーラミン類、ローダミンラクトム類、ローダミンラクトン類、インドリン類、トリアリールメタン類、アザフタリド類、ピラゾリン類等であり、これらの化合物の同種または異種のものを2つ以上組み合わせて使用できる。次に具体例を示すと、クリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、ミヒラーズヒドロール、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メトキシフルオラン、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノベンゾ-α-フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-アミノフルオラン、3,6-ジメトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-N-メチル-N-n-ブ

ロピルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-イソベンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2-(フルオロフェニルアミノ)-6-ジ-n-ブチルアミノフルオラン、3-(N-2-テトラヒドロフルフリル)-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、N-(2,3-ジクロロフェニル)-ロイコオーラミン、N-ベンゾイルオーラミン、N-フェニルオーラミン、ローダミンBラクトン、2-(フェニルイミノエタンジリデン)-3,3'-ジメチルインドリン、p-ニトロベンジルロイコメチレンブルー、ベンゾイルロイコメチレンブルー、3,7-ビス(ジメチルアミノ)-10-ベンゾイルフェノチアジン、3,7-ビスジメチルアミノ-10-(4'-アミノベンゾイル)フェノチアジン、3,7-ビスジメチルアミノ-10-(4'-ピロリジノベンゾイル)フェノチアジン、3,7-ビスジメチルアミノ-10-(4'-ビス(4'',4''-ジメチルアミノフェニル)メチル

アミノベンゾイル)フェノチアジン、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、トリス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン、ビス(4-ジエチルアミノ-2-フルオロフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)(4-ジエチルアミノフェニル)メタン、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)(4-カルボキシフェニル)メタン、ビス(4-ジベンジルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジベンジルアミノ-2-メチルフェニル)(4-ジベンジルアミノフェニル)メタン、ビス(4-ジ(p-トリル)アミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、N-ブチル-3[(ビス(4-(Nメチルアニリノ)フェニル)メチル)カルバゾール、1,3,5-トリフェニル-2-ピラゾリン、1-フェニル-3,5-ジ-p-トリル-2-ピラゾリン、1-フェニル-3,5-ビス(p-メトキシフェニル)-2-ピラゾリン、1-フェニル-3-スチリル-5-フェニル-2-ピラゾリン、1-フェニル-3-(p-メトキシスチリル)-5-(p-メトキシフェニル)-2-ピラゾリン、1-フェニル-3-(p-ジメチルアミノスチリル)-5-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-ピラゾリン、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)-2-ピラゾリン、などがある。

本発明のエネルギー線による発色および硬化性組成物は、カチオン重合性有機化合物100重量部に対して、活性剤0.1~15重量部、好ましくは0.5~10重量部、また電子供与性呈色性有機化合物0.1~50重量部、好ましくは0.5~30重量部の割合で混合することによって得られる。ここで混合は例えば市販のブレンダーを用いる等、任意の方法が適用できる。ここで、活性剤および電子供与性呈色性有機化合物の最適配合量は、使用するカチオン重合性有機化合物の性質、エネルギー線の照射量、所望の発色濃度、所

望の硬化条件(時間、温度)等によって決定される。またかかる組成物は通常25℃で100,000センチポイズ以下の粘度を有する液状物であるが、活性種による反応をより速やかに行わせるために、カチオン重合性有機化合物と活性剤および電子供与性呈色性有機化合物との相溶性および組成物の均一性を増すため、ニトロメタン、アセトニトリル、ベンゼン、トルエン、酢酸エチル等の有機溶媒中に溶解させて均一な混合物としてもよい。なお、カチオン重合性有機化合物が固体の場合、上記と同様に溶媒を使用するか、活性剤および電子供与性呈色性有機化合物と一緒に三成分を乾式混練または熔融混合する等の方法により混合の均一性を良くした方が好ましい。

上記のようにして得られる本発明の組成物は各種の被塗物に塗布するか、例えばフィルム等の任意の形態に成型するとかした後、エネルギー線を照射することによって硬化することができる。この場合、エネルギー線の強度、組成物の種類・形状、等にもよるが通常は0.5秒から10

秒程度、やや厚い塗物等でも数十分で硬化することができる。本発明の組成物に使用できる適当なエネルギー線としては、活性剤の分解を誘発するエネルギーを有する限り、いかなるものであってもよいが、好ましくは高・低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、殺菌灯、レーザー光等から得られる200nm乃至700nmの波長を有する電磁波エネルギーや電子線、X線、放射線等の高エネルギー線が挙げられる。

本発明の組成物にはさらに発色および硬化を損なわない範囲で用途によっては不活性な顔料、充填剤、静電防止剤、難燃剤、ゲル化防止剤、流れ調整剤、界面活性剤、紫外線吸収剤等を混合してもよい。

本発明のエネルギー線による発色および硬化性組成物は金属、ゴム、プラスチック、フィルム、紙、木材、ガラス、布、セラミック、コンクリート、成型部材等の材料に応用できる。具体的な用途としては保護用、装飾用および絶縁用塗料および塗膜、印刷用インキ、製版材料、接着剤、フォ

トレジスト、シーラント、埋込用コンパウンド、文房具、筆記用具、装飾用具、玩具、その他広範な用途に使用することができる。

#### <作 用>

本発明のエネルギー線による発色および硬化性組成物における活性剤はエネルギー線の照射により、フリーラジカル、ルイス酸、プレンステッド酸のような活性種を生成する。この活性種の作用によりカチオン重合性有機化合物は重合反応を行い、硬化物が生成される。この重合反応と平行して、エネルギー線照射により生成した前記活性種は電子供与性呈色性有機化合物と呈色反応を行い、発色物を生成する。従って、本発明のエネルギー線による発色および硬化性組成物ではエネルギー線の照射により、発色反応と硬化反応が同時に行われるものであり、発色状態から硬化状態を容易に評価することができる。また発色種は電子供与性呈色性有機化合物を選択することにより、赤、桃、橙、黄、緑、紫、茶、黒等任意の色が可能である。

発色状態を評価した。硬化状態は指触法により表面タックの有無で評価した。その結果、6,000 J/d の照射エネルギーにより塗膜の硬化が行われ、かつ塗膜は鮮明な黒色に発色した。

#### 実施例 2～7

実施例 1 において表 1 に示す活性剤を用いた他は、実施例 1 の手順に従って試料を作成し、硬化に必要なエネルギーおよび発色性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

(以下余白)

#### <実施例>

次に本発明を実施例により説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。なお、実施例中の部は重量部である。

#### 実施例 1

3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'- エポキシシクロヘキサンカーボキシレート	80部
ブタンジオールジグリシジルエーテル	20部
γ-ブチロラクトン	20部
$(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3-\text{S}^+\text{PF}_6^-$	4.0部
3-(N-テトラヒドロフルフリル-N-エチル) アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	4.0部

上記配合にて攪拌溶解して均一な混合物を調製し、これをアルミプレート上に塗工してウェット厚 15 ミクロンの塗膜をえた。1.5 kW の高圧水銀灯を装着した紫外線硬化装置（アイグラフィック製）を用いて紫外光照射を行い、硬化および

表 1

実施例	活 性 剤	硬化に必要なエネルギー [J/d]	発色種
2	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{I}^+-\text{C}_6\text{H}_5 \text{PF}_6^-$	9.000	黒
3	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{S}^+-\text{C}_6\text{H}_5 \text{PF}_6^-$	30.000	黒
4	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-\text{S}^+(\text{CH}_3)_2 \text{AsF}_6^-$	28.000	黒
5	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}^+-\text{C}_6\text{H}_5 \text{BF}_4^-$	8.500	黒
6	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}^+-\text{C}_6\text{H}_5 \text{AsF}_6^-$	12.000	黒
7	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}^+-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3 \text{PF}_6^-$	45.000	黒

## 実施例 8

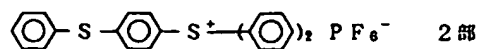
実施例 1 において電子供与性呈色性有機化合物として表 2 に示す化合物を用いた他は実施例 1 の手順に準じて試料を作製し、硬化に必要なエネルギーおよび発色性の評価を行った。結果を表 2 に示す。

表 2

実施例	電子供与性呈色性有機化合物	硬化に必要なエネルギー [J/μ]	発色種
8	3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン	9,000	橙 色
9	3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン	8,000	暗緑色
10	2-(4-ドデシルオキシ-3-メトキシステリル)キノリン	6,000	黄 色
11	ローダミンBラクタム	11,000	桃 色
12	ベンゾイルロイコメチレンブルー	15,000	青 色

## 実施例 13

ブタンジオールジビニルエーテル 80 部  
γ-ブチロラクトン 40 部



2-(2-フルオロフェニル)アミノ-6-ジ-n-

ブチルアミノフルオラン 5 部

上記配合にて攪拌溶解して均一な混合物を調製し、これをアルミプレート上に塗布してウェット厚 18 ミクロンの塗膜をえた。この試料を実施例 1 と同じ手順に従って硬化および発色状態を評価した。その結果 3,500 J/μ の照射エネルギーにより硬化が行われ、かつ硬化した塗膜は鮮明な黒色に発色した。

## 実施例 14

ブタンジオールジビニルエーテル 40 部

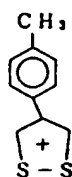
3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-

エポキシシクロヘキサンカルボキシレート

50 部

γ-ブチロラクトン

20 部



PF<sub>6</sub><sup>-</sup>

2 部

3-N-メチル-N-n-プロピルアミノ-6-メチル-7-

アニリノフルオラン

2 部

上記配合にて混合溶解してえた均一塗液を用い実施例 1 の手順に従って試料を作製し、硬化性および発色性の評価を行った。その結果、2,000 J/μ の照射エネルギーにより塗膜の硬化が行われ、かつ塗膜は鮮明な黒色に発色した。

## 実施例 15

ジエチレングリコールジビニルエーテル 80 部

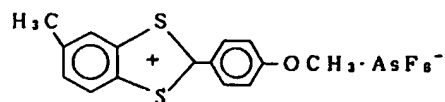
3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-

エポキシシクロヘキサンカルボキシレート

10 部

γ-ブチロラクトン

20 部



5 部

3,3-ビス(2-メチル-1-オクチル-3-インドリル)

フタリド

5 部

上記配合にて全成分を攪拌溶解し均一な塗液を得た。このインキを繊維ペンのペン体に充填した。このペン体を用いてプラスチックフィルムに筆記すると、目に見えない潜像が得られた。次にこの潜像部に太陽光を 30 秒照射すると、潜像部は硬化し、かつ赤色に発色した。なお、この塗液は繊維ペン用インキとして特性上問題なく、適性を有していた。

## 実施例 16

1,4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル

5 部

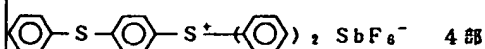
3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-

エポキシシクロヘキサンカルボキシレート

95 部

γ-ブチロラクトン

10 部



4 部

N-ブチル-3〔ビス(4-(N-メチルアニリノ)フェニル)メチル〕カルバゾール 6部

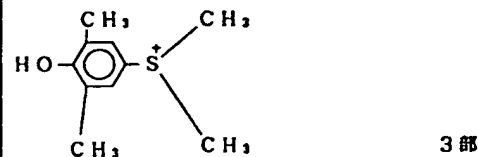
上記配合量の全成分を混合溶解し、均一な溶液を得た。このインキを用いてオフセット印刷を行い、次いで出力11.2kWを要する高圧水銀灯4灯の下をライン速度10m/分で通過させた。その結果、印字部分は硬化し、かつ青色に発色した。なお、この溶液はオフセット印刷用インキとして特性上問題なく、適性を有していた。

#### 実施例17

ヘキサジオールジビニルエーテル 60部

3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート 40部

γ-ブチロラクトン 20部



3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 6部

上記全成分を攪拌溶解してえた均一な塗液をアルミプレート上に塗工してウェット厚20ミクロンの塗膜を得た。

次いで実施例1の紫外線硬化装置を用い、紫外線照射量を変えて、塗膜の発色状態および硬化状態を評価した。結果を表3に示す。この結果から塗膜の発色状態をもとに硬化状態の評価が可能であった。

表 3

紫外線照射エネルギー	発色状態	硬化状態
0 J/cm <sup>2</sup>	無 色	未 硬 化
1,000	淡 灰 色	未 硬 化
2,000	濃 灰 色	未 硬 化
3,000	黒 色	硬 化
5,000	黒 色	硬 化

#### <発明の効果>

本発明のエネルギー線による発色および硬化性

ベンゾイルロイコメチレンブルー 6部

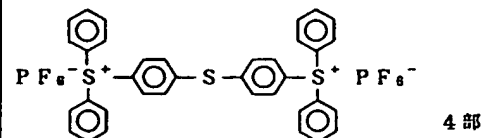
上記全成分を混合溶解し、均一な溶液を得た。この溶液をロールを用いてPETフィルム上に厚さ7ミクロンに塗布し、次いで太陽光を照射した。塗膜は最初無色で粘着性を有していたが、120分の照射で青色に発色し、かつ硬化した。こうして得られた塗膜はプラスチックフィルムとの密着性が良好であり、エネルギー線による発色および硬化性塗料として有用であることが判明した。

#### 実施例18

ブタジオールジビニルエーテル 50部

3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート 50部

γ-ブチロラクトン 20部



組成物は、紫外線等のエネルギー線照射によって硬化、橋かけあるいは重合を行うと同時に発色するものであり、硬化性および発色性に優れ、しかも発色種が豊富であり、広い分野にわたって有用な材料として使用できる。

即ち、本発明のエネルギー線による発色および硬化性組成物は保護用、装飾用および絶縁用塗料および塗膜、印刷用インキ、製版材料、接着剤、フォトレジスト、シーラント、埋込用コンパウンド、文房具、筆記用具、装飾用具、玩具その他広範囲の用途に応用できるものである。

さらに本発明のエネルギー線による発色および硬化性組成物は発色状態をもとに硬化性を評価することができる。

特許出願人

株式会社 巴 川 製 紙 所